

05

Тепловой гистерезис диэлектрических свойств композитов на основе наночастиц оксидов и сульфидов переходных металлов в матрице полиэтилена высокого давления

© А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков, И.Д. Кособудский

Саратовский филиал института радиотехники и электроники

им. В.А. Котельникова РАН

E-mail: u_nm@soire.renet.ru

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 28 ноября 2008 г.

Проведены измерения температурных зависимостей комплексной диэлектрической функции полимерных композитов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц оксида цинка с добавлением наночастиц оксида марганца, а также композитов на основе наночастиц сульфида кадмия. Предложен механизм возникновения теплового гистерезиса диэлектрических свойств в рассматриваемых материалах и выявлены законы, описывающие процессы электропроводности и диэлектрической поляризации в зависимости от температурной области и размеров наночастиц.

PACS: 82.35.Nr

Одной из областей исследований свойств наноструктурированных материалов является изучение металлополимерных нанокомпозитов. Впервые полученные относительно недавно данные материалы привлекают к себе внимание рядом необычных и перспективных в прикладном отношении свойств [1]. Предыдущие исследования металлополимерных нанокомпозитов, проводимые в лаборатории субмикронной электроники Саратовского филиала института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, показали наличие у них температурного гистерезиса электрических свойств [2,3]. При этом было показано, что в случае охлаждения их диэлектрические свойства могут интерпретироваться как проявление свойств сегнетоэлектрика — релаксора [3].

Для дальнейшего изучения причин подобного поведения и поиска возможностей управления им в настоящей работе было проведено экспериментальное исследование температурного поведения комплексной диэлектрической функции нанокompозитов, основанных на матрице полиэтилена высокого давления с включением наночастиц оксида цинка и сульфида кадмия.

В состав изучавшихся в эксперименте материалов входили образцы полимерных нанокompозитов на основе наночастиц оксидов цинка и марганца [ZnO(80%)–MnO(20%)] и наночастиц сульфида кадмия (CdS), стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД). В обоих случаях концентрация наночастиц составляла 20 mass.%. Средний размер наночастиц для разных материалов составлял от 4 до 7 nm. Синтез материалов проводился по методике, аналогичной описанной в работах [4,5]. Температурные измерения проводились на частоте 1 MHz в диапазоне температур 300 ÷ 420 K с помощью термостата, сопряженного с измерительной аппаратурой на основе отечественного цифрового измерителя LCR E7-12. Методика измерения емкости и проводимости образцов, а также численная оценка комплексной диэлектрической проницаемости осуществлялись аналогично работе [3]. Все измерения проводились в открытой атмосфере.

На рис. 1, *a* приведена зависимость логарифма относительной величины проводимости материала ПЭВД — 20 mass.% (80% ZnO + 20% MnO) от обратной температуры. Средний размер наночастиц по данным просвечивающей электронной микроскопии составлял около 4 nm. Из приведенной на рис. 1, *a* зависимости видно, что в случае нагрева материала наблюдаются две области вымораживания примесных уровней и область истощения примеси (области I, III и II на рис. 1, *a* соответственно). Из представленной зависимости также следует, что начало охлаждения материала не вызывает последующего спада проводимости, который начинается только при достижении меньших температур. Линейный характер и угол наклона температурной зависимости логарифма удельной проводимости при нагреве позволяют оценить закон изменения данной экспоненциальной зависимости. Оказалось, что полученная температурная зависимость удельной проводимости подчиняется закону Эфроса–Шкловского, описывающему температурное поведение электропроводности неупорядоченных сред [6]: $\sigma(T) \propto B \exp(-T_0/T)^{1/2}$, где параметр B — величина, мало зависящая от температуры. В нашем случае имеем закон изменения удельной

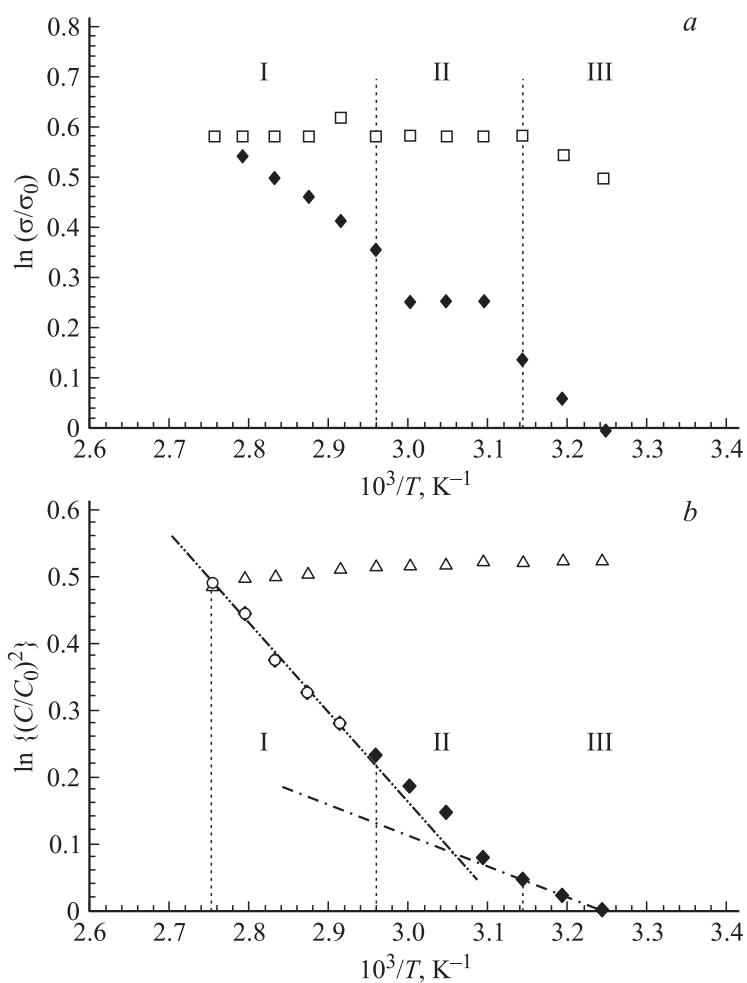


Рис. 1. Зависимости логарифма относительной величины проводимости (отнесенной к начальному значению) (а) и логарифма квадрата относительной величины электрической емкости (б) от обратной температуры для материала ПЭВД — 20 mass. % [80% ZnO + 20% MnO]. Черные символы — при нагреве образцов, белые символы — при охлаждении.

проводимости от температуры при нагреве образца в виде

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{10^3}{T}\right)^t, \quad (1)$$

где $t = 0.53 \pm 0.03$.

Аналогичный закон изменения емкости или диэлектрической функции от температуры ($C(T) \propto \varepsilon(T)$ для модели плоского конденсатора) при нагреве образца наблюдался для нанокompозитного сульфидсодержащего материала ПЭВД — CdS 20 mass. % (рис. 1, b). Этот закон имеет вид

$$\varepsilon(T) \propto B \exp\left(-\frac{10^3}{T}\right)^s. \quad (2)$$

Области вымораживания и истощения примеси также явно выражены на зависимости логарифма квадрата относительной величины электрической емкости (отнесенной к начальному значению) от обратной температуры. Однако для данной логарифмической зависимости следует отметить некоторую особенность, связанную с наличием двух областей изменения с разным показателем экспоненты. Для низких температур показатель экспоненты $s = 0.2 \pm 0.05$, что позволяет описывать процесс формулой Мотта $\sigma(T) \propto B \exp(-T_0/T)^{1/4}$. Для более высоких температур (выше 340 К) вплоть до температуры плавления процесс описывается законом Эфроса–Шкловского ($s = 0.5 \pm 0.02$). Обнаруженный характер изменения диэлектрической проницаемости материала при изменении температуры может быть объяснен с помощью механизма, предполагающего рассматривать наночастицы, стабилизированные в объеме полимерной матрицы, как точечные источники тепловой генерации носителей заряда. При этом нарушение дальнего порядка будет приводить к образованию спектра локальных энергетических уровней, связанных с внедрением в материал матрицы примесей [6]. В этом случае нагрев материала ведет к повышению концентрации носителей, сосредоточенных в наночастицах, и создает возможность преодоления ими потенциального барьера на межфазной границе [7]. После того как носитель оказывается в объеме диэлектрической матрицы, он может быть захвачен молекулой полимера, вызывая повышение ее поляризуемости, что приводит к повышению диэлектрической проницаемости материала в целом. Состояние с повышенной поляризуемостью будет сохраняться до тех пор, пока заполненная ловушка не освободится и

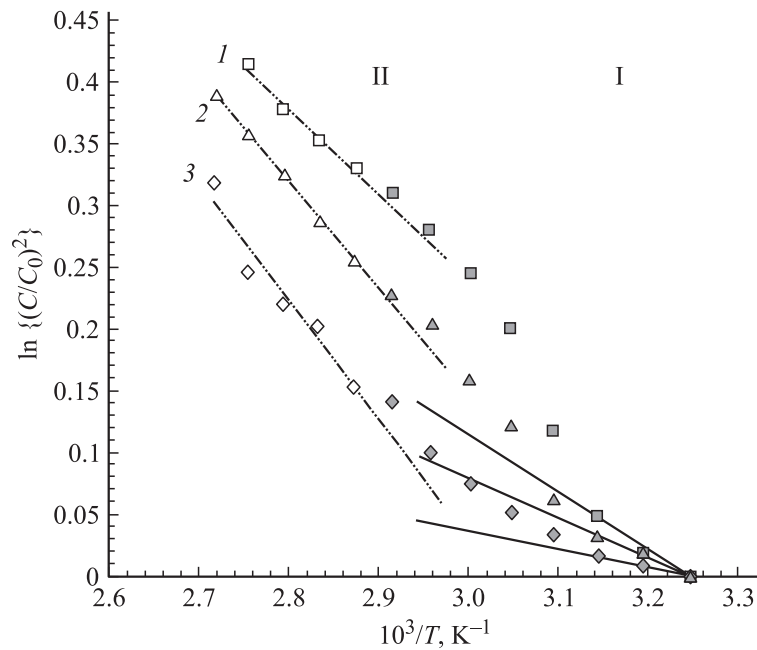


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма относительной величины емкости для материала ПЭВД — 20 мас. % CdS со средним размером стабилизированных наночастиц: 4.9 nm (1); 5.6 (2); 6.2 nm (3). Точками показаны экспериментальные значения, линиями — участки зависимостей, аппроксимируемые прямыми.

носитель, находившийся в ней, не прорекомбинирует (не исключена и возможность перзахвата освобожденного носителя иной ловушкой). Подобный эффект может быть применен в создании элементов функциональной электроники, элементов энергонезависимой памяти и ряда датчиков. В этой связи необходимо рассмотреть возможность управления диэлектрическими свойствами получаемых нанокомпозитов на стадии их изготовления. Одним из механизмов изменения данных свойств является управление размерами стабилизируемых в объеме полимера наночастиц. Изменение размера наночастицы приводит к изменениям ее энергетического спектра, вызывая увеличение расстояния между разрешенными состояниями [8].

Как видно из температурной зависимости логарифма относительной величины емкости, приведенной на рис. 2, изменение среднего размера наночастиц сульфида кадмия, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления, приводит к изменению вида зависимости логарифма емкости от обратной температуры. На данной зависимости представлены только участки нагрева, поскольку охлаждение соответствует переходу системы в метастабильное состояние и вид кривой не зависит от размера наночастиц. Как и на рис. 1, *b*, на данных зависимостях выражены две области вымораживания примесей, которые могут аппроксимироваться прямыми. Анализ углов наклона построенных прямых говорит о том, что увеличение среднего размера наночастиц приводит к противоположно направленному изменению энергий ионизации примеси в областях I и II на рис. 2. Подобный эффект, по всей видимости, вызван изменением расстояния между уровнями и границами запрещенной зоны в энергетическом спектре нанокompозитного материала, вызванным изменением размеров наночастиц. В рамках рассматриваемой модели энергетического спектра нанокompозита это должно проявляться в виде изменения глубины залегания примесных уровней (изменения их энергии активации). Изменение диэлектрической функции от температуры для нанокompозитов ПЭВД — CdS 20 mass.%, но с разным размером наночастиц сульфида кадмия описывается соотношением (2). Здесь также имеют место две области температур с разной величиной показателя степени экспоненциального закона изменения диэлектрической функции. В области относительно больших температур показатели степени для образцов с наночастицами разных размеров имеют следующие значения: $s = 0.5 \pm 0.04$ (4.9 nm), $s = 0.4 \pm 0.01$ (5.6 nm) и $s = 0.35 \pm 0.02$ (6.2 nm). Для малых значений температуры аналогичные показатели имеют значения: $s = 0.1 \pm 0.02$ (4.9 nm), $s = 0.17 \pm 0.02$ (5.6 nm) и $s = 0.3 \pm 0.02$ (6.2 nm). Таким образом, из приведенных выше результатов эксперимента можно сделать следующие выводы: независимо от природы наночастиц в полиэтиленовой матрице для размеров наночастиц, не превышающих 5 nm, тепловые процессы диэлектрической поляризации на границе наночастица–полимер при температурах выше 338 K (65°C) описываются законом Эфроса–Шкловского. Для наночастиц с размерами выше 5 nm по мере роста их размера диэлектрические процессы на границе стремятся к описанию законом Мотта. При этом различия в поведении в разных температурных областях более существенны для мелких наночастиц.

Таким образом, можно говорить о том, что температурное исследование изменений диэлектрической проницаемости полимерных нанокомпозитов на основе матрицы ПЭВД в диапазоне 30–100°С позволяет выявить законы, описывающие процессы электропроводности и диэлектрической поляризации в зависимости от температурной области и размеров наночастиц.

Авторы выражают благодарность В.Я. Подвигалкину за помощь в создании образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-08-01011, 06-03-72031-МНТИ, 07-03-00885, 07-08-00523, 08-08-90250), ИНТАС № 05-1000008-7834, Гранта президента РФ МК-253.2007.3, Фонда содействия отечественной науке, Минобразования и науки РНП 2.1.1.8014.

Список литературы

- [1] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Природа. 2006. № 1. С. 11–19.
- [2] Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Ульзутуев А.Н. и др. // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105–109.
- [3] Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 19. С. 73–78.
- [4] Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1330–1335.
- [5] Пономарева К.Ю., Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю., Кочубей В.И. // Вестник СГТУ. 2007. Т. 2(24). № 1. С. 262–267.
- [6] Названов В.Ф. Физика неупорядоченных полупроводников. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2004. 49 с.
- [7] Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 8. С. 40–45.
- [8] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 327 с.